

ارزیابی عملکرد رزین نانو ذرات آهن در کاهش فلوراید از آب

سینا دو برادران^۳

مریم رحمانی بلداجی^۲

امیر حسین محوی^۱

(دریافت ۸۸/۲/۶ پذیرش ۸۹/۱/۳۰)

چکیده

به منظور پیشگیری از خطرات ناشی از مقادیر زیاد فلوراید، حذف این ماده از طریق تصفیه آب تا حد استاندارد آب آشامیدنی، ضروری به نظر می‌رسد. هدف از این مطالعه بررسی عملکرد نوعی رزین جاذب آبدار در حذف فلوراید از آب بود. آزمایش‌ها در محیط بسته انجام گردید و تأثیر پارامترهای زمان تماس (۵ تا ۱۲۰ دقیقه)، pH (۳-۹) و ایزوترم‌های جذب مورد بررسی قرار گرفت. میزان جذب فلوراید در آغاز سریع بود، سپس میزان جذب با سرعت کمتری تا رسیدن به حالت تعادل در ۱۲۰ دقیقه ادامه یافت. حذف بهینه فلوراید در محیط‌های اسیدی یعنی pH بین ۳ تا ۵/۵ مشاهده شد. مدل لانگمیر برای توصیف فرایند جذب در این مطالعه مناسب‌تر بود.

واژه‌های کلیدی: فلوراید، رزین جاذب، حذف

Evaluating the Performance of Iron Nano-particle Resin in Removing Fluoride from Water

Amir Hossein Mahvi¹

Maryam Rahmani Boldaji²

Sina Dobaradaran³

(Received Apr. 26, 2009 Accepted Apr. 19, 2010)

Abstract

Excessive amounts of fluoride in drinking water pose serious health problems. It is, therefore, essential to remove it from drinking water by appropriate water treatment processes down to standard levels for preventing the health risks associated. The aim of this study was to determine the performance of a kind of hybrid sorbent resin in removing fluoride from water. Batch experiments were performed to investigate adsorption isotherms and the effects of experimental parameters such as contact time (5-120 min) and pH (3-9). Results revealed that fluoride adsorption rate was initially rapid but continued at a slower rate before it reached equilibrium in 120 min. Optimum fluoride removal was observed at a pH range of 3-5.5. The data obtained from the experiments were fitted with Langmuir model.

Keywords: Fluoride, Sorbent Resin, Removal.

1. Assist. Prof. of Environmental Health Eng., Faculty of Public Health, Tehran University of Medical Sciences, Tehran (Corresponding Author) (+98 21) 66462268 ahmahvi@yahoo.com
2. Grad. Student of Environmental Health Eng., Faculty of Public Health, Tehran University of Medical Sciences, Tehran
3. Faculty Member of Bushehr University of Medical Sciences, Ph.D Student of Environmental Health Eng., Faculty of Public Health, Tehran University of Medical Sciences, Tehran

- ۱- استادیار گروه مهندسی بهداشت محیط، دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی تهران (نویسنده مسئول) ۶۶۴۶۲۲۶۸ (۰۲۱) ahmahvi@yahoo.com
- ۲- دانشجوی کارشناسی ارشد مهندسی بهداشت محیط، دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی تهران
- ۳- عضو هیئت علمی دانشگاه علوم پزشکی بوشهر، دانشجوی دکتری مهندسی بهداشت محیط، دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی تهران

رزین جاذب لیواتیت FO36 از شرکت لنکسز^۹ آلمان خریداری شد. این رزین که دارای رنگ قهوه‌ای تیره و گروه‌های فعال سطحی $\text{FeO}(\text{OH})$ است، برای حذف فلوراید از آب مورد استفاده قرار گرفت. محلول استوک فلوراید طبق کتاب استاندارد متد با حل کردن ۲۲۰ میلی‌گرم فلوراید (نمک فلوراید سدیم ساخت شرکت مرک) در ۱ لیتر آب دیونیزه تهیه گردید. pH آب دیونیزه در محدوده ۶/۸ تا ۷/۳ توسط pH متر مدل مترام E520^{۱۰} اندازه‌گیری شد. کلیه آزمایش‌ها در محیط بسته^{۱۱}، با در تماس قرار دادن و هم‌زدن (۳۹۰ دور در دقیقه) محلول فلوراید با رزین در زمان‌های مشخص انجام گرفت. آزمایش‌ها در هر مرحله دو بار انجام شد و میانگین نتایج ارائه گردید. مقدار فلوراید جذب شده (mg/g) از رابطه ۱ محاسبه شد [۱۱]

$$q_t = (C_0 - C_t) V / m \quad (1)$$

که در آن

C_0 و C_t به ترتیب غلظت اولیه فلوراید و غلظت فلوراید در زمان t بر حسب میلی‌گرم در لیتر، V حجم محلول بر حسب لیتر و m مقدار رزین جاذب بر حسب گرم است. غلظت فلوراید با روش اسپکتروفتومتری UV/Vis^{۱۲} اندازه‌گیری شد. به منظور تنظیمات pH، از محلولهای ۰/۱ نرمال اسید سولفوریک و هیدروکسید سدیم استفاده گردید.

برای تعیین نحوه پیشرفت واکنش‌ها با گذشت زمان و بررسی اثر زمان تماس بر میزان حذف فلوراید، محلول ۶ میلی‌گرم در لیتر فلوراید با ۳ گرم رزین جاذب در زمان‌های ۹۰، ۶۰، ۴۵، ۳۰، ۱۵، ۱۰ و ۵ دقیقه مورد بررسی قرار گرفت. میزان رزین جاذب بر اساس مطالعات گذشته انتخاب شد [۱۱ و ۱۷].

به منظور تعیین اثرات pH بر میزان حذف فلوراید، محلولهای ۶ میلی‌گرم در لیتر فلوراید از محلول استوک تهیه گردید و به مدت ۱۲۰ دقیقه (زمان تعادل) در تماس با ۳ گرم رزین جاذب قرار گرفت و میزان حذف فلوراید در pH های ۳ تا ۹ (۳، ۳/۵، ۴، ۴/۵، ۵، ۵/۵، ۶، ۶/۵، ۷، ۸، ۹) بررسی شد.

به منظور تعیین ایزوترم‌های جذب، محلولهای فلوراید با ۷ غلظت (۳، ۳/۵، ۴، ۴/۵، ۵، ۵/۵، ۶ میلی‌گرم بر لیتر) تهیه شدند و در pH برابر ۵ با ۳ گرم جاذب، مورد بررسی قرار گرفتند.

فلوراید یکی از مواد معدنی لازم برای بدن است و میزان استاندارد آن در آب آشامیدنی طبق استاندارد سازمان بهداشت جهانی ۱/۵ میلی‌گرم در لیتر است [۱ و ۲]. آبهای زیرزمینی منبع اصلی ورود فلوراید به بدن انسان است [۳]. ورود مقادیر بیش از حد استاندارد فلوراید به بدن انسان، سبب بیماری‌های مختلفی چون فلوروزیس دندانی، فلوروزیس استخوانی، ناباروری در زنان، آلزایمر و آسیب‌های مغزی می‌گردد [۴-۶].

از روشهای فلورزدایی آب، می‌توان انعقاد و ترسیب، جذب/تبادل یون، فرایندهای الکتروشیمیایی و غشایی را نام برد [۷ و ۸]. جذب یکی از روشهایی است که به‌طور گسترده برای حذف فلوراید از محیط‌های مائی مورد استفاده قرار می‌گیرد. زغال استخوان، آلومینای فعال، خاک رس، گرانول هیدروکسید آهن و اکسی هیدروکسیدهای آهن نمونه‌هایی از مواد جاذبی هستند که برای حذف فلوراید از محیط‌های مائی مورد استفاده قرار می‌گیرند [۹-۱۳].

طبق تحقیقات صورت گرفته، اکسیدهای آهن و آلومینیوم نقش مهمی در حذف آنیون‌های آب ایفا می‌کنند. اکسی هیدروکسیدهای آهن به‌صورت دو و سه ظرفیتی در طبیعت وجود دارند و در ساختار موادی مانند هماتیت، فری هیدرات، جوئیت^۱ و آکاجنیت^۲ یافت می‌شوند [۱۲، ۱۴ و ۱۵]. اکسی هیدروکسیدهای آهن به‌صورت مصنوعی و تحت شرایط خاص نیز در آزمایشگاه تولید می‌شوند. درپهاس و همکاران^۳ از گرانول‌های هیدروکسید آهن^۴ که دارای ساختاری مشابه آکاجنیت است برای حذف آرسنیک از آب استفاده کردند [۱۶]. در تحقیقی مشابه، کومار و همکاران^۵ از گرانول‌های هیدروکسید آهن برای حذف فلوراید استفاده کردند [۱۱].

لیواتیت FO36^۶ نوعی جاذب آبدار جدید شامل یک رزین آنیونی است که سطوح آن در مقیاس نانو توسط اکسی هیدروکسید آهن (III) مشابه ساختار ماده معدنی جوئیت پوشش داده شده است. اکسیدهای آهن در منافذ رزین با فرایندهای خاص با مقیاسی در اندازه نانو توزیع شده‌اند. هدف از این تحقیق بررسی اثرات pH و زمان ماند بر میزان حذف فلوراید و بررسی مدل‌های جذب لانگمیر^۷ و فروندلیچ^۸ توسط رزین جاذب بود.

¹ Goethite ($\alpha\text{-FeOOH}$)

² Akaganeite ($\beta\text{-FeOOH}$)

³ Driehaus et al.

⁴ GFH

⁵ Kumar et al.

⁶ Lewatit Fo36

⁷ Langmuir

⁸ Freundlich

⁹ LANXESS

¹⁰ Metrohm E520

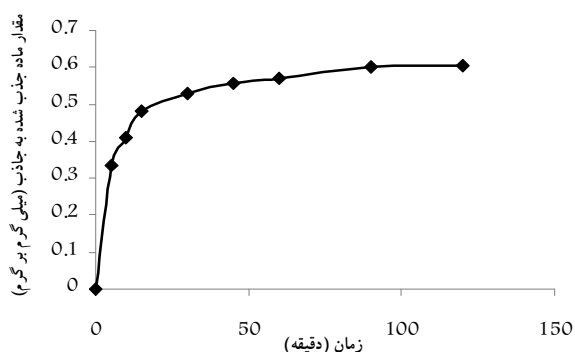
¹¹ Batch

¹² Hatch-Long DR-5000

۳- نتایج

۳-۱- اثر زمان ماند

برای تعیین زمان تعادل به منظور دستیابی به حداکثر میزان جذب، جذب فلوراید توسط رزین در زمان‌های مختلف اندازه‌گیری شد. منحنی بین زمان و میزان فلوراید جذب شده در شکل ۱ نشان داده شده است. همان‌طور که مشاهده می‌شود بیشترین مقدار جذب در ۲۰ دقیقه اول به سرعت اتفاق افتاده و سپس از زمان ۲۰ دقیقه تا ۱۲۰ دقیقه، مقدار جذب با سرعت کمتری افزایش می‌یابد. در مطالعه‌ای مشابه که به منظور حذف فلوراید توسط گرانول‌های هیدروکسید آهن انجام شد، روند مشابه‌ای مشاهده شد [۱۱].



شکل ۱- تأثیر زمان تماس بر میزان جذب فلوراید توسط رزین جاذب (غلظت فلوراید ۶ میلی‌گرم در لیتر، مقدار رزین جاذب ۳ گرم در لیتر، pH برابر ۵ و دما ۲۵ درجه سلسیوس)

۳-۲- اثر pH

شکل ۲ میزان تأثیر pH بر حذف فلوراید از آب را نشان می‌دهد. میزان حذف فلوراید با افزایش pH، کاهش می‌یابد. مقدار حذف فلوراید در pHهای ۳ تا ۵/۵ تقریباً ثابت بوده و در حداکثر میزان خود قرار داشت و پس از آن از pH ۵/۵ تا ۹، درصد حذف با شیب بیشتری کاهش یافت. در مطالعات مشابه، کاهش حذف فلوراید از آب در محیط‌های قلیایی توسط هیدروکسیدهای آهن نیز مشاهده شده است که دلیل آن ممکن است مربوط به شباهت شیمیایی یون‌های فلوراید و هیدروکسید از نظر شعاع اتمی و بار مشابه باشد. در محیط‌های قلیایی یون هیدروکسید به‌عنوان رقیبی برای یون فلوراید محسوب می‌شود و میزان حذف فلوراید کاهش می‌یابد [۱۳ و ۱۸].



۳-۳- ایزوترم‌های جذب لانگمیر و فروندلیچ

ایزوترم‌های جذب لانگمیر و فروندلیچ مدل‌های مفیدی برای توضیح فرایند جذب توسط جاذب‌های گوناگون به‌شمار می‌روند. مدل فروندلیچ به ناهمگونی سطوح جاذب اشاره دارد (رابطه ۲) [۱۹]

$$\text{Log}(q_e) = \text{log } K_f + 1/n \text{ log } C_e \quad (2)$$

که در این رابطه

K_f و $1/n$ ثابت‌های فروندلیچ و به ترتیب مربوط به ظرفیت جذب و شدت جذب هستند. q_e مقدار یون‌های جذب شده به ازای واحد وزنی جاذب (mg/g) و C_e غلظت در حال تعادل فلوراید است.

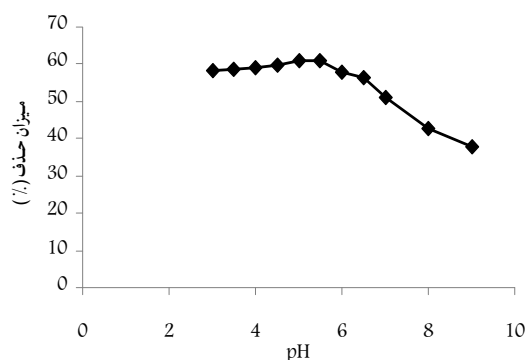
معادله لانگمیر به در دست بودن سطح محدودی از ماده برای جذب سطحی اشاره دارد (رابطه ۳) [۱۷]

$$1/q_e = 1/q_m + 1/q_m b C_e \quad (3)$$

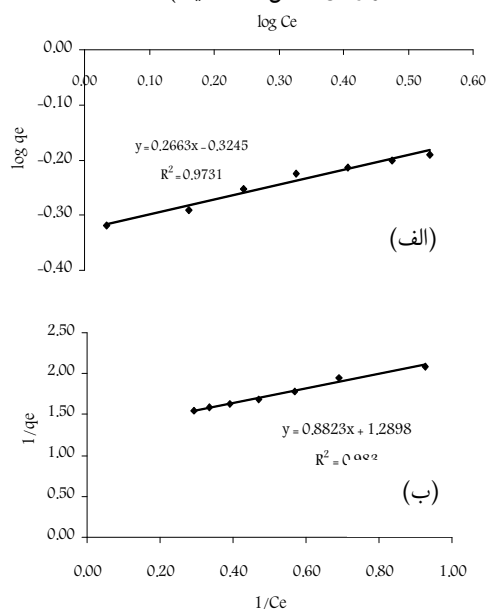
که در این رابطه

q_m و b ثابت‌های لانگمیر است.

شکل ۳ ایزوترم‌های فروندلیچ و لانگمیر را نشان می‌دهد. بررسی‌ها نشان داد ایزوترم لانگمیر با ضریب همبستگی بالاتر برای توصیف فرایند جذب در این مطالعه مناسب‌تر به نظر می‌رسد.



شکل ۲- اثر pH بر جذب فلوراید توسط رزین جاذب (غلظت فلوراید ۶ میلی‌گرم در لیتر، مقدار جاذب ۳ گرم در لیتر، دما ۲۵ درجه سلسیوس و زمان تماس ۱۲۰ دقیقه)



شکل ۳- ایزوترم‌های جذب

(الف) ایزوترم فروندلیچ (ب) ایزوترم لانگمیر

۴- نتیجه گیری

به طور کلی نتایج به دست آمده از این تحقیق به صورت زیر است:
۱- میزان جذب فلوراید با گذشت زمان افزایش می یابد. حداکثر میزان جذب در بیست دقیقه اول اتفاق می افتد و پس از آن با سرعت کمتر تا رسیدن به تعادل در زمان ۱۲۰ دقیقه ادامه می یابد که ممکن است رسیدن به زمان تعادل ۱۲۰ دقیقه از نظر اقتصادی در مرحله اجرا مقرون به صرفه نباشد.
۲- pH محلول یکی از عوامل مهم در فرایندهای جذب است. میزان حذف فلوراید در pH های اسیدی بیشتر بود. گروههای هیدروکسیل موجود در ساختار رزین به عنوان گروههای فعال سطحی آمفوتریک بوده و می توانند هم به عنوان اسید و هم به عنوان باز با جذب^۱ یا

^۱ Adsorbing

۵- مراجع

- 1- Nasehinia, H. R., and Naseri, S. (2004). "A survey of fluoride dosage in drinking water and DMF index in Damghan city." *J. of Water and Wastewater*, 49, 70-72 (In Persian).
- 2- WHO.(2006). *Guidelines for drinking-water quality: Incorporating first addendum, Vol. 1, Recommendations*, World Health Organization, USA.
- 3- Dobaradaran, S., Mahvi, A. H., Dehdashti, S., and Abadi, D.R.V. (2008). "Drinking water fluoride and child dental caries IN Dashtestan, Iran." *Fluoride*, 41 (3), 220-226.
- 4- Harrison, P. T. C. (2005). "Fluoride in water: A UK perspective." *J. of Fluorine Chemistry*, 126 (11-12), 1448-1456.
- 5- Jamode, A. V., Sapkal, V. S., and Jamode, V.S. (2004). "Defluoridation of water using inexpensive adsorbents." *J. of the Indian Institute of Science*, 84 (5), 163-171.
- 6- Chinoy, N. J. (1991). "Effects of fluoride on physiology of some animals and human beings." *Indian J. Environ. Toxicol.*, 1 (1), 17-32.
- 7- Rabosky, J. G., and Miller, J. P. (1974). "Fluoride removal by lime precipitation and alum and polyelectrolyte coagulation." *29th Purdue Industrial Waste Conference*, Purdue University, Indiana.
- 8- Hichour, M., Persin, F., Sandeaux, J., and Gavach, C. (1999). "Fluoride removal from waters by donnan dialysis." *Separation and Purification Technology*, 18 (1), 1-11.
- 9- Tang, Y., Guan, X., Su, T., Gao, N., and Wang, J. (2009). "Fluoride adsorption onto activated alumina: Modeling the effects of pH and some competing ions." *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 337 (1-3), 33-38.
- 10- Bower, C.A., and Hatcher, J. T. (1967). "Adsorption of fluoride by soils and minerals." *Soil Science*, 103 (3), 151-153.
- 11- Kumar, E., Bhatnagar, A., Ji, M., Jung, W., Lee, S.H., and Kim, S. J. (2009). "Defluoridation from aqueous solutions by granular ferric hydroxide (GFH)." *Water Research*, 43 (2), 490-498.
- 12- Djafer, M., Lamy, I., and Terce, M.(1989). "Interaction of metallic cations with the hydrous goethite (-FeOOH) surface." *Progr. Colloid Polym. Sci.*, 79, 150-154.
- 13- Jinadasa, K., Dissanayake, C. B., Weerasooriya, S.V.R., and Senaratne, A.(1993). "Adsorption of fluoride on goethite surfaces-implications on dental epidemiology." *Environmental Geology*, 21(4), 251-255.

واجذب^۲ یون H⁺ عمل کنند. در pH های بالا حضور یون های OH⁻ می توانند به عنوان مداخله گر با جذب یون های F⁻ وارد عمل گردند که دلیل آن می تواند رقابت یون های هیدروکسیل با یون های فلوراید به دلیل شباهت شیمیایی یون های فلوراید و یون های هیدروکسیل باشد.
۳- با توجه به معادلات جذب لانگمیر و فروندلیچ و معادلات رگرسیون ارائه شده در نمودارهای رسم شده، مشاهده می شود که مدل لانگمیر با ضریب تعیین^۳ بیش از ۰/۹۸ برای این مطالعه مناسب تر است.

² Desorbing

³ Correlation Coefficients

- 14- Hiemstra, T. V., and Riemsdijk W.H.(2000). "Fluoride adsorption on goethite in relation to different types of surface sites." *J. Colloid Interface Sci.*, 225(1), 94-104.
- 15- Villalobos, M., Trotz, M. A., and Leckie, J. O. (2003). "Variability in goethite surface site density: Evidence from proton and carbonate sorption." *J. Colloid Interface Sci.*, 268 (2), 273-287.
- 16- Driehaus, W., Jekel, M., and Hildebrandt, U. (1998). "Granular ferric hydroxide- a new adsorbent for the removal of arsenic from natural water." *Aqua- J. of Water Services Research and Technology*, 47(1), 30-35.
- 17- Ayoob, S., Gupta, A.K., and Bhakat, P.B. (2007). "Analysis of breakthrough developments and modeling of fixed bed adsorption system for As(V) removal from water by modified calcined bauxite (MCB)." *Separation and Purification Technology*, 52 (3), 430-438.
- 18- Ayoob, S., Gupta, A. K., Bhakat, P. B., and Bhat, V.T. (2008). "Investigations on the kinetics and mechanisms of sorptive removal of fluoride from water using alumina cement granules." *J. of Chemical Engineering*, 140(1),6-14.
- 19- Chidambaram, S., Ramanathan, A.L., and Vasudevan, S. (2003). "Fluoride removal studies in water using natural materials." *Water S. A.*, 29(3), 339-343.